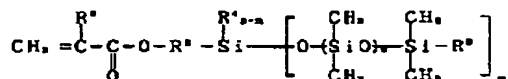


Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000186279
PUBLICATION DATE : 04-07-00

APPLICATION DATE : 22-12-98
APPLICATION NUMBER : 10365475



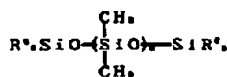
I

APPLICANT : KONISHI CO LTD;

INVENTOR : SAKAKIBARA AKIRA;

INT.CL. : C09K 3/18 C09K 3/30

TITLE : AEROSOL-TYPE WATER REPELLENT



II

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an aerosol-type water repellent which does not adversely affect the environment by combining a water repellent component comprising an organic-solvent-soluble solid silicone resin, a metal alkoxide, and an organopolysiloxane with an organic solvent and a propellant gas.

SOLUTION: A water repellent component comprising an organic-solvent-soluble solid silicone resin having a molar ratio of $(\text{R}_{13}\text{SiO}_{1/2} + \text{R}_{12}\text{SiO} + \text{R}_1\text{SiO}_{3/2}) / \text{SiO}_2$ of 0.5-1.5 and a total content of $\text{R}_{13}\text{SiO}_{1/2}$ units and SiO_2 units of 80 mol% or higher and/or an organic-solvent-soluble silicone-graft acrylic resin prepared by the polymerization of a monomer component mainly comprising a compound of formula I and (meth)acrylate, a metal alkoxide, and a compound of formula II is combined with an organic solvent and a propellant gas. In the formulas, R1 and R6 are each a 1-10C hydrocarbon group; R2 is H or CH3; R3 is a 1-12C hydrocarbon group; R4 is CH3 or trimethylsiloxy; R5 is a 1-4C hydrocarbon group; n is 3-200; m is 1-3; and x is such a number as to imparts a kinematic viscosity of 5-1,000,000 cSt at 25°C to the compound of formula II.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-305053

(43)公開日 平成7年(1995)11月21日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 3/18	1 0 4			
D 0 6 M 15/643				

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平6-99449	(71)出願人	000221111 東芝シリコン株式会社 東京都港区六本木6丁目2番31号
(22)出願日	平成6年(1994)5月13日	(72)発明者	堀江 豊 東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコン株式会社内
		(72)発明者	木田 信嗣 東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコン株式会社内
		(74)代理人	弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54)【発明の名称】 撥水剤組成物

(57)【要約】

【目的】 安全な溶媒を使用しながら良好な安定性を示し、室温硬化が可能で取扱いが簡便であり、良好な撥水性を付与することができる撥水剤組成物を提供する。

【構成】 (A) 分子中に少なくとも1個の加水分解性基を有するポリオルガノシロキサン 1.0重量部に対し、(B) 金属アルコキシドまたはその部分加水分解縮合物 0.1~10重量部及び(C) アルコール10~1000重量部を配合した撥水剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 分子中に少なくとも1個の加水分解性基を有するポリオルガノシロキサン1.0重量部

(B) 金属アルコキシドまたはその部分加水分解縮合物
0.1~10重量部

(C) アルコール 10~1000重量部

を含有する撥水剤組成物。

【請求項2】(A) ポリオルガノシロキサンが両末端をアルコキシ基で封鎖されたポリオルガノシロキサンである請求項1記載の撥水剤組成物。

【請求項3】(B) 金属アルコキシドがチタンアルコキシドである請求項1記載の撥水剤組成物。

【請求項4】(C) アルコールがエタノールである請求項1記載の撥水剤組成物。

【請求項5】(A) ポリオルガノシロキサンが25℃での粘度が5~100cStのものである請求項1記載の撥水剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は撥水剤組成物に関し、特に衣料、雨具等の表面に塗布して乾燥させることにより、良好な撥水性を付与できるシリコン系の撥水剤組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景とその問題点】従来より、パーフルオロアルキル基もしくはパーフルオロアルケニル基、およびアクリル基もしくはメタクリル基を有する重合性化合物の重合体が、繊維の撥水剤として有用であることは知られており、ヘキサシラン、石油ターペンなどの石油系溶剤で希釈し、噴射剤を用いて簡便に使用できるエアゾルタイプとして、衣料、雨具等に広く適用されている。しかしながら、近年環境衛生上の問題が重要視され、石油系溶剤の使用の制限が考慮されてきており、より安全な水やアルコール類を希釈剤として用いるタイプのものが望まれている。一方、ケイ素原子に結合した水素原子を含むメチルヒドロジェンポリシロキサンも、繊維の撥水剤として広く使用されており、このような撥水剤は一般にメチルヒドロジェンポリシロキサンを乳化剤によって乳化したものを処理液としており、水を希釈剤として使用しているが(米国特許第2588366号、同第2612482号明細書参照)、加熱硬化型であるために、処理に加熱設備が必要となるなど、取扱い上の簡便さに欠けるといふ欠点を有している。また、ハロゲン化シランの加水分解物またはその縮合物と、チタンアルコキシド等の有機チタン化合物を含有する常温硬化型の撥水剤組成物が知られているが(特公昭30-7568号、同31-3798号公報参照)、ハロゲン化シランの加水分解物またはその縮合物の末端シラノールと、有機チタン化合物との反応性が非常に高いために、これらの成分を配合すると同時に部分的に縮合が生じ、この縮合物との親和性が低いアルコ

ールを溶剤として使用した場合、組成物の安定性が著しく劣るという問題点があった。

【0003】

【発明の目的】本発明の目的は、上記問題点を解決し、安全な溶媒を使用しながら良好な安定性を示し、室温硬化が可能で取扱いが簡便であり、良好な撥水性を付与することができる撥水剤組成物を提供することにある。

【0004】

【発明の構成】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、分子中に加水分解性基を有するポリオルガノシロキサンと金属アルコキシドとアルコールを配合することにより良好な特性を有する撥水剤が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明は、

(A) 分子中に少なくとも1個の加水分解性基を有するポリオルガノシロキサン1.0重量部

(B) 金属アルコキシドまたはその部分加水分解縮合物
0.1~10重量部

(C) アルコール 10~1000重量部

を含有する撥水剤組成物である。

【0005】以下に本発明を詳細に説明する。(A)成分の、分子中に少なくとも1個の加水分解性基を有するポリオルガノシロキサンにおいて、加水分解性基としてはアルコキシ基、アミノキシ基、ケトオキシム基、アセトキシ基、アミド基、アルケニルオキシ基等が例示され、硬化反応時に生成する副生成物の臭気の少ないこと、硬化性が良好なこと、アルコキシ基が好ましく、特にメトキシ基、エトキシ基が好ましい。これらの加水分解性基はポリオルガノシロキサンの主鎖または側鎖あるいは両方に含有されるが、得られる組成物の硬化性が良好なこと、末端に含有されることが好ましい。ポリオルガノシロキサンのその他の置換基としては、メチル基、エチル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基などのアルキル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などのシクロアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基などのハロゲン置換炭化水素基、γ-アミノプロピル基、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピル基などのアミノアルキル基が例示される。これらの中でも良好な撥水性を示すことから、アルキル基、アリール基が好ましく、特にメチル基、フェニル基が好ましい。本発明において、(A)成分のポリオルガノシロキサンとして分岐構造を有するものを使用することにより、得られる撥水性皮膜の強度を高めることができるが、分岐構造すなわち3官能部分が多くなると撥水性が低下するほか、撥水性皮膜が硬くなるため、繊維などに使用した場合に風合いが硬くなる。このため、(A)成分のポリオルガノシロキサンは直鎖状あるいは部分的に分岐構造を含む、基本的に直鎖状の構造が好ましい。分岐

構造の割合としては3官能シロキサン単位が2官能シロキサン単位の50モル%以下が好ましく、特に2官能シロキサン単位だけからなる直鎖状構造が好ましい。また分子量に限定はないが、アルコールへの溶解性が良好であり、また得られる撥水性皮膜の特性が良好なことから25℃での粘度が5~100cSt、特に10~80cStとなる分子量であることが好ましい。以上のことから、本発明においては、両末端をアルコキシ基で封鎖された、直鎖状のポリオルガノシロキサンが好ましく、特にポリジメチルシロキサン、ポリジメチル-ポリジフェニルシロキサン共重合体が好ましい。

【0006】(B)成分の金属アルコキシドとしては、シリコン系、チタン系、アルミニウム系、ジルコニウム系など金属アルコキシドが好適に用いられ、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、トリ-tert-ブトキシアルミニウム、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウムなどが例示される。組成物の硬化性が良好なことから、各金属に直結するアルキル基、アリル基を含まないアルコキシド、例えばテトラアルコキシシラン、テトラアルコキシチタン、トリアルコキシアルミニウム、テトラアルコキシジルコニウムが好ましい。(B)成分としては、これらの金属アルコキシドの部分加水分解縮合物、あるいはこれらの混合物でもよく、さらに2種類以上の金属アルコキシドまたはその部分加水分解縮合物の混合物でもよい。金属アルコキシドの種類としては、組成物の硬化性が良好なことからチタン系、ジルコニウム系、特にチタン系を使用することが好ましい。(B)成分の量は、(A)成分のポリオルガノシロキサン1.0重量部に対して0.1~10重量部である。0.1重量部より少ない場合は組成物の硬化性が不十分であり、また10重量部より多い場合は組成物の保存安定性が低下し好ましくない。好ましくは0.2~5.0重量部、特に0.3~1.0重量部である。

【0007】(C)成分のアルコールとしてはメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールなど、あるいはこれらの混合物が例示され、適度な揮発性と、良好な作業性が得られることから沸点が60~200℃、特に64~150℃のものが好ましく使用され、中でも(A)成分との相溶性が良好なことからエタノール、イソプロパノール、特にエタノールが好ましい。(C)成分の量は、組成物のポットライフが良好であり、均質な撥水处理が行え、良好な特性を有する撥水性皮膜が得られることから、(A)成分1.0重量部に対して10~1000重量部、好ましくは15~500重量部、特に好ましくは20~100重量部

使用される。

【0008】本発明の撥水剤組成物は(A)~(C)成分以外に本発明の特徴を損なわない範囲で、縮合反応用触媒として従来公知のスズ、亜鉛、鉛、コバルトなどの有機金属化合物、染料、顔料などの着色剤、雲母、シリカ、シリコーン樹脂粉末、シリコーンゴム粉末、ポリエチレン粉末などの微粉末、従来公知の帯電防止剤、柔軟剤、防しわ剤、耐熱剤、難燃剤等の他の添加剤を併用してもよい。

【0009】本発明の撥水剤は、各成分を混合して均一な組成物とすることにより得られるが、さらにLPG、チッ素ガス、二酸化炭素ガスなどの噴射剤を加えて、エアゾール化して使用することができる。この使用方法は、衣料、雨具、スキーウェアなどの対象物に、霧状にスプレーできるためにより短時間でアルコールが揮発し、すみやかに撥水効果を発揮することができ、ムラなく塗布しやすいことから、特に好適である。あるいはまた、はけ塗り、ローラ法、浸漬法などでも処理することができ、対象物に良好な撥水性を付与することができる。

【0010】

【発明の効果】本発明の撥水剤組成物は、衣料、雨具、スキーウェアの他に、建物、家具、自動車、柵、塀などの木材、石材、金属、プラスチック、ガラス、セラミックス、ゴムなどにも適用でき、常温で乾燥することにより、アルコールの揮発と同時に優れた撥水性を付与することができる。またさらに、例えば繊維などを対象にした場合には、繊維に柔軟性および深色効果を同時に付与することができるなど、感触、外観を改善する効果も有する。

【0011】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明する。尚、実施例中、部は重量部を、%は重量%を示し、粘度は25℃での値を示す。本実施例においては、以下の各成分を使用した。

(A)成分のポリオルガノシロキサン

A-1 : 粘度が10cStの両末端メトキシ基封鎖ポリジメチルシロキサン

A-2 : 粘度が15cStの両末端メトキシ基封鎖ポリジメチルシロキサン

A-3 : 粘度が30cStの両末端イソプロポキシ基封鎖ポリジメチルシロキサン

A-4 : 粘度が70cStの両末端エトキシ基封鎖ポリジメチルシロキサン-ポリ-γ-アミノプロピルメチルシロキサン共重合体^{*1)}

A-5 : 粘度が30cStの両末端メトキシ基封鎖ポリジメチルシロキサン-ポリジフェニルシロキサン共重合体^{*2)}

a-1 : 粘度が20cStの両末端ヒドロキシル基封鎖ポリジメチルシロキサン

a-2 : 粘度が20cStの両末端トリメチルシリル基封鎖ポ

リジメチルシロキサン

a-3 : 粘度が25cSt のポリメチルシルセスキオキサン

*1) : 全有機基中のγ-アミノプロピル基の含有量は3モル%

*2) : 全有機基中のフェニル基の含有量は20モル%

(B) 成分の金属アルコキシド

B-1 : テトラブトキシチタンの部分縮合物

B-2 : テトライソプロポキシチタン

実施例1～11、比較例1～5

上記したポリオルガノシロキサン、金属アルコキシドおよびエタノールを表1に示す割合で混合して撥水剤を得た。得られた撥水剤を用いて黒色の綿布並びにテترون-綿混紡布を処理し、その撥水性、外観（色合い）および風合いの評価を行った。結果を表3に示す。処理方法、撥水性、外観、風合いの評価方法は以下に示す通りである。

1) 処理方法

撥水剤に試験布（20×20cm）を浸漬し、マングルで絞り

（絞り率50%）、室温で10分間乾燥し、処理を行った。

2) 撥水性試験

得られた処理布を用いJIS L 1092のスプレー法によって撥水性を評価した。撥水性は該試験法に基づく評価基準（表2）により判定した。

3) 外観（色合い）

得られた処理布の外観を目視により観察し、以下のように深色効果の有無を判定した。

○：未処理布より深みのある色合い

△：未処理布と同様な色合い

4) 風合い

得られた処理布を用い、5人のパネラーにより以下のように風合いを判定した。

○：未処理布より柔軟な風合い

△：未処理布と同様な風合い

×：未処理布よりかたい風合い

【0012】

【表1】

	成 分	実 施 例											比 較 例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5
組 成 （ 部 ）	A-1	0.5	1	3	3	3	3					2.5					5
	A-2							3									
	A-3								3								
	A-4									3							
	A-5										3						
	a-1												3				
	a-2													3			
	a-3											0.5			3		
	B-1	0.5	0.5	1	2		2	2	2	2	2	2	2	2	2	5	
	B-2					2											
	エタノール	99	98.5	96	95	95		95	95	95	95	95	95	95	95	95	95
	I P A						95										

【0013】

【表2】

【0014】

【表3】

撥水性	状 態
100	表面に付着湿潤のないもの
90	表面に僅かに付着湿潤を示すもの
80	表面に部分的湿潤を示すもの
70	表面に湿潤を示すもの
50	表面全体に湿潤を示すもの
0	表裏面に湿潤を示すもの

		実 施 例											比 較 例					未処理 布
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1*1	2	3	4	5	
綿 布	撥水性	80	90	90	100	90	100	90	90	80	90	100	—	50	50	60	50	0
	色合い	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—	○	○	△	○	
	風合い	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	△	—	○	×	×	○	
混 紡	撥水性	80	90	100	100	100	100	100	90	80	90	100	—	50	50	60	50	0
	色合い	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	—	○	○	△	○	
	風合い	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	△	—	○	×	×	○	

*1 各材料配合直後にゲル状物発生

【0015】表3に示すように、本発明の撥水剤組成物は、塗布した後に室温で乾燥するだけで、対象物に優れた撥水性を付与することができ、また繊維に使用した場

合にはさらに柔軟性（風合い）や深色効果（色合い）を付与できることがわかる。